

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 1 329 430 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

23.07.2003 Patentblatt 2003/30

(51) Int Cl.7: C03C 3/085, C03C 3/095,  
C03C 10/10, A61K 6/06

(21) Anmeldenummer: 03008836.3

(22) Anmeldetag: 31.07.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: 01.08.1994 DE 4428839

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:

95250187.2 / 0 695 726

(71) Anmelder: Ivoclar Vivadent AG  
9494 Schaan (LI)

(72) Erfinder:

- Frank, Martin  
FL-9494 Schaan (LI)

- Wegner, Susanne  
88131 Lindau (DE)

- Rheinberger, Volker  
FL-9490 Vaduz (LI)

- Höland, Wolfram  
FL-9494 Schaan (LI)

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

### Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 25 - 04 - 2003 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

### (54) Alkali-Zink-Silikat-Glaskeramiken und -Gläser

(57) Es werden Alkali-Zink-Silikat-Glaskeramiken und -Gläser beschrieben, die einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von 8,0 bis  $18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , eine ausgezeichnete chemische Be-

ständigkeit und weitere vorteilhafte optische Eigenschaften besitzen und insbesondere als Dentalwerkstoff eingesetzt werden können.

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Alkali-Zink-Silikat-Glaskeramiken und -Gläser und insbesondere solche, die sich aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften, wie im Bereich von  $8,0 \text{ bis } 18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einstellbaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und niedrigen Verarbeitungstemperaturen als Dentalmaterial eignen.

[0002] In der Zahnheilkunde werden metallische Dentalrestaurierungen üblicherweise mit keramischen Schichten verblendet, um das Aussehen der Restaurierung an das der natürlichen Zähne anzugeleichen. Solche verblendeten Restaurierungen werden auch als Verblendkeramiken oder Metallkeramiken bezeichnet. Um nun Spannungen zwischen dem Metallgerüst und der Keramikschicht zu vermeiden, ist es erforderlich, daß die Wärmeausdehnungskoeffizienten der keramischen Werkstoffe an die des Metalls angepaßt sind.

[0003] Es ist bekannt, daß leucithaltige Glaskeramiken sehr hohe lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Diese sind auf den Gehalt an Leucit zurückzuführen, welches durch gesteuerte Kristallisation aus einem entsprechenden Ausgangsglas gebildet wird.

[0004] Damit eine Dentalglaskeramik zum Verblenden der gesamten Bandbreite von verwendeten Dentalmetallen und -legierungen, wie z.B. Titan bis hin zu Legierungen mit hohem Goldgehalt, eingesetzt werden kann, ist es erforderlich, daß ihr Ausdehnungskoeffizient in einem breiten Bereich einstellbar ist. Sofern die Dentalglaskeramik zudem auch noch als Korrekturmateriale für Aufbrennerkeramiken Verwendung finden soll, so sind weiter insbesondere tiefe Sintertemperaturen von weniger als  $880^\circ\text{C}$  und geeignete optische Eigenschaften, wie hohe Transluzenz, sehr wünschenswert.

[0005] Bekannte Glaskeramiken und Gläser erfüllen die Forderung nach in einem weiten Bereich einstellbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einer niedrigen Verarbeitungstemperatur häufig nicht. Zudem weisen die bekannten Dentalwerkstoffe in vielen Fällen physiologisch nicht völlig unbedenkliche Komponenten, wie z.B.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , auf oder es ist zwingend erforderlich, ihnen  $\text{B}_2\text{O}_3$  zuzusetzen, um die für Dentalwerkstoffe gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Nach Untersuchungen der Erfinder an Grundgläsern des Systems  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}$  führen geringe  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Zusätze von ca. 3 Gew.-% zu einer unannehbaren Verschlechterung der chemischen Beständigkeit und hohe  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalte von ca. 12 Gew.-% zu einem zu geringen Ausdehnungskoeffizienten.

[0006] Dentalkeramische Werkstoffe mit Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  sind z.B. aus der DE-OS 39 11 460 und der DE-PS 41 38 875 bekannt. Diese Werkstoffe besitzen relativ niedrige Verarbeitungstemperaturen und können zur Verblendung von Dentallegierungen eingesetzt werden. Ihr Wärmeausdehnungskoeffizient kann jedoch lediglich im Bereich von ungefähr  $13 \text{ bis } 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  eingestellt werden.

[0007] Weiter enthalten die Werkstoffe zwingend  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , hingegen kein  $\text{ZnO}$  und kein  $\text{ZrO}_2$ .

[0008] Ein keramischer Werkstoff zum Verblenden von metallischem Zahnersatz ist ebenfalls aus der DE-OS 40 31 168 bekannt. Auch wenn der Ausdehnungskoeffizient dieses Werkstoffes in einem Bereich von  $8 \text{ bis } 17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einstellbar sein soll, so enthält der Werkstoff dennoch 0,7 bis 2,5 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Weiter ist in dem Werkstoff kein  $\text{ZnO}$  und kein  $\text{ZrO}_2$  vorhanden.

[0009] Porzellanmassen mit einem hohen Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  von 7 bis 33 Gew.% und Verarbeitungstemperaturen im Bereich von  $800^\circ\text{C}$  sind aus der US-PS 5 176 747 bekannt. Diese Massen können als Dentalporzellan zur Verblendung von Titan oder Titan-Legierungen eingesetzt werden. Das verwendete  $\text{B}_2\text{O}_3$  dient dabei sowohl zur Herabsetzung der Verarbeitungstemperatur als auch zur Herabsetzung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Darüber hinaus wird

dem  $\text{B}_2\text{O}_3$  auch ein Einfluß auf die Bindungsstärke zwischen Metallsubstrat und Keramik beigegeben. Ähnliche keramische Materialien mit einem Gehalt von 8 bis 17 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  werden in der EP-A-468 435 beschrieben. Diese Materialien enthalten kein  $\text{ZnO}$  und können ebenfalls zur Verblendung von Dentalrestaurierungen, wie Kronen, Brücken oder Prothesenteilen eingesetzt werden, welche aus Titan oder Titan-Legierungen hergestellt sind.

[0010] Weiter sind aus der EP-A-0 155 564 leucithaltige Glaskeramiken bekannt, die jedoch  $\text{B}_2\text{O}_3$  und physiologisch nicht unbedenkliches  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthalten.

[0011] Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, Glaskeramiken und Gläser zu schaffen, die bei niedrigen Temperaturen durch Sinterung verarbeitbar sind, einen im Bereich von insbesondere  $8,0 \text{ bis } 18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  einstellbaren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und gleichzeitig vorteilhafte optische Eigenschaften, wie hohe Transluzenz und Opalenszenz, sowie eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit haben und dabei ohne Zusatz von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und/oder physiologisch nicht völlig unbedenkliche Komponenten erzeugt werden können und demgemäß sich in vorteilhafter Weise zur Anwendung in der Dentaltechnik eignen.

[0012] Diese Aufgabe wird durch die Alkali-Zink-Silikat-Glaskeramik nach den Ansprüchen 1 bis 7 und das Alkali-Zink-Silikat-Glas nach Anspruch 10 gelöst.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik, die Verwendung der Glaskeramik und des Glases sowie geformte Dentalprodukte mit Gehalt an der Glaskeramik und/oder dem Glas.

[0014] Die erfindungsgemäße Alkali-Zink-Silikat-Glaskeramik und auch das erfindungsgemäße Alkali-Zink-Silikat-Glas sind dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthalten:

	Komponente	Gew.-%	
5	SiO <sub>2</sub>	52,0	bis 63,5
	Me(III) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	bis 13,0
	K <sub>2</sub> O	0	bis 20,5
	Na <sub>2</sub> O	1,5	bis 20,0
	Li <sub>2</sub> O	0	bis 5,0
10	ZnO 2,0 bis 8,0, insbesondere	3,1	bis 8,0
	Me(II)O	2,5	bis 6,5
	TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0,5	bis 6,0
	SnO <sub>2</sub>	0	bis 9,5
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	bis 4,0
15	F	0	bis 2,0
	CeO <sub>2</sub>	0	bis 3,0

wobei

- 20 a) die angegebene Menge Me(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus 0 bis 13 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0 bis 9,5 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; und  
 b) die angegebene Menge Me(II)O aus 0 bis 3,5 Gew.-% CaO, 0 bis 4,5 Gew.-% BaO und 0 bis 5,0 Gew.-% MgO

- gebildet ist.  
 25 [0015] vorzugsweise bestehen sowohl die Glaskeramik als auch das Glas im wesentlichen aus den zuvor genannten Komponenten.  
 [0016] Für einige der Komponenten der Glaskeramik und des Glases existieren bevorzugte Mengenbereiche. Diese können unabhängig voneinander gewählt werden und sind wie folgt:

	Komponente	Gew.-%	
30	SiO <sub>2</sub>	52,0	bis 61,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	bis 11,0
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	bis 2,0
35	K <sub>2</sub> O	0	bis 15,0
	Na <sub>2</sub> O	6,0	bis 15,0
	Li <sub>2</sub> O	0	bis 4,0
	ZnO 3,6 bis 7,0, insbesondere	4,0	bis 7,0
40	CaO	0,5	bis 3,5
	BaO	1,0	bis 4,5
	TiO <sub>2</sub>	0	bis 2,8
	ZrO <sub>2</sub>	0,5	bis 5,0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	bis 2,0

- 45 [0017] Es ist ganz besonders bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Glaskeramik und das erfindungsgemäße Glas im wesentlichen frei von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Antimon- und/oder Bleiverbindungen sind.  
 [0018] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Glases wird vorzugsweise so vorgegangen, daß geeignete Ausgangsmaterialien, wie z.B. Carbonate, Oxide und Fluoride, bei einer Temperatur im Bereich von 1350 bis 1650°C, vorzugsweise 1400 bis 1600°C, über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 4 Stunden, vorzugsweise eine Stunde bis 2,5 Stunden, unter Bildung einer homogenen Schmelze erschmolzen werden. Das erschmolzene Glas wird anschließend in Wasser abgeschreckt, d.h. gefrittet, und das erhaltene Glasgranulat wird nach Trocknen aufgemahlen.  
 [0019] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glaskeramik wird insbesondere so vorgegangen, daß das erhaltene Granulat des erfindungsgemäßen Glases einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 900°C für eine Dauer von 30 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 2 Stunden, unterzogen wird. Vorzugsweise wird das hierbei eingesetzte Glas vor der Wärmebehandlung zu einem Pulver mit einer Korngröße von weniger als 90 µm gemahlen und gesiebt. Die thermische Behandlung kann auch durch die im Rahmen der Herstellung von geformten Dentalprodukten aus dem erfindungsgemäßen Glas erforderlichen Wärmebehandlungen, wie Sinte-

rungsvorgänge, bewirkt werden.

[0020] Mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Gläser frei von Kristallen sind oder nur sehr vereinzelt Kristalle aufweisen. Hingegen enthalten die erfindungsgemäßen Glaskeramiken Kristalle, insbesondere Leucitkristalle, welche durch die gesteuerte Oberflächenkristallisation im Rahmen der thermischen Behandlung gebildet wurden. Vorzugsweise bilden die Leucitkristalle die Hauptkristallphase in den Glaskeramiken, und die mittlere Größe der Leucitkristalle beträgt vorzugsweise weniger als 5 µm bezogen auf die Anzahl der Kristalle.

[0021] Zusätzlich zu Leucitkristallen können je nach chemischer Zusammensetzung des eingesetzten Glases weitere Kristallphasen gebildet werden. Neben den verschiedenen Kristallphasen können auch mikroheterogene Entmischungsbereiche, d.h. verschiedene Glasphasen, vorliegen. Diese Bereiche sind im Rasterelektronenmikroskop als kleine mikroheterogene Tropfenglasphasen mit einer Größe von ca. 40 bis 250 nm erkennbar. Das Vorliegen dieser Tropfenglasphasen oder von Kristallen beeinflußt die optischen Eigenschaften, wie z.B. Opaleszenz und Transluzenz, der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser.

[0022] Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser kann vorzugsweise im Bereich von 8,0 bis  $18,7 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, gemessen im Temperaturbereich von 100 bis 400°C, eingestellt werden. Es ist überraschend, daß trotz des hohen Gehalts von 52,5 bis 63,5 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und ohne Zusatz von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläsern sowohl hohe als auch niedrige Ausdehnungskoeffizienten verliehen werden können. Nach dem Stand der Technik ist zur Einstellung von niedrigen Ausdehnungskoeffizienten hingegen ein Zusatz von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den meisten Fällen zwingend erforderlich.

[0023] Durch die Verwendung von einwertigen Netzwerkwandlerionen, wie Kalium, Natrium und Lithium, und durch Einsatz von Fluor konnte die Verarbeitungstemperatur gesenkt werden. So können die erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken in Pulverform bei Temperaturen von vorzugsweise 640 bis 850°C zusammengesintert und damit verarbeitet werden.

[0024] Der hohe Gehalt an ZnO in den erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläsern trägt wesentlich zur guten chemischen Beständigkeit bei und reduziert im Vergleich zu ZrO<sub>2</sub> deren Viskosität. Darüber hinaus zeichnet sich ZnO durch eine ausgezeichnete physiologische Verträglichkeit aus.

[0025] Neben den zuvor erwähnten Komponenten können die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser außerdem Zusatzstoffe, wie z.B. Farbstoffe, insbesondere Farbpigmente, Oxide der 3d-Elemente oder Metallkolloide, oder Fluoreszenzstoffe, insbesondere mit d- und f-Elementen dotiertes Ytterbium-Silikat, enthalten. Weitere geeignete Zusatzstoffe zur Veränderung von z.B. den optischen und/oder thermischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser sind weitere Gläser, Keramiken, weitere Glaskeramiken, Trübungsstoffe und/oder Stabilisatoren.

[0026] Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser können entweder allein als Dentalmaterial oder als Bestandteil von Dentalmaterialien, wie z.B. Dentalkeramikpulvern, eingesetzt werden. Hierzu werden das erfindungsgemäße Glas und die erfindungsgemäße Glaskeramik jeweils vorzugsweise in Form eines Pulvers mit einer Teilchengröße von insbesondere weniger als 90 µm eingesetzt. Dieses Glaskeramik- oder Glaspulver eignet sich dabei in besonderer Weise als Korrekturmateriale für metallkeramische oder vollkeramische Dentalstrukturen, wie z.B. eine Teilkrone, eine Krone oder eine Brücke. Für diesen Zweck wird das Pulver auf die gewünschten Stellen der Dentalstruktur aufgebracht und bei Temperaturen von 640 bis 850°C in einem Vakuumbrennofen zusammengesintert. Dabei können die Eigenschaften des Pulvers, wie z.B. thermischer Ausdehnungskoeffizient und optische Eigenschaften an die des jeweils aufgesinterten Basismaterials angepaßt werden.

[0027] In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die erfindungsgemäße Glaskeramik auch für sich als Schicht- oder Verbundmaterial für vollkeramische, metallische oder in Form von Legierungen vorliegende Dentalstrukturen verwendet werden. Hierzu wird die gepulverte Glaskeramik mit Wasser vermischt und auf das metallische oder vollkeramische Substrat aufgebracht. Nach Formung der gewünschten Dentalrestoration, wie z.B. Brücke oder Krone, wird diese bei Temperaturen von 640 bis 850°C zu dem fertigen, geformten Dentalprodukt dichtgesintert. Dabei ist es von besonderem Vorteil, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik innerhalb eines breiten Bereichs variiert werden kann, und zwar auf  $8,0 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> für ein Titansubstrat und ungefähr  $16,0 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> für ein Substrat aus Gold oder Legierung mit hohem Goldgehalt eingestellt und damit an den Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Substrats angepaßt werden kann.

[0028] Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläser eine Kombination von niedriger Verarbeitungstemperatur, in einem breiten Bereich einstellbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und sehr gute chemische Beständigkeit aufweisen.

[0029] Als erfindungsgemäße geformte Dentalprodukte, die einen Gehalt an der erfindungsgemäßen Glaskeramik oder dem erfindungsgemäßen Glas aufweisen, kommen insbesondere Dentalrestorationen, wie z.B. Kronen, Teilkronen und Brücken, in Frage.

[0030] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

**Beispiele**

**Beispiele 1 bis 21**

- 5 [0031] Es wurden insgesamt 21 verschiedene erfindungsgemäße Glaskeramiken und 21 verschiedene erfindungsgemäße Gläser hergestellt. Sie hatten die in der Tabelle I angegebenen chemischen Zusammensetzungen.
- [0032] Für einige der Glaskeramiken und Gläser sind in Tabelle II ausgewählte Eigenschaften angegeben, die an Probekörpern aus dem jeweiligen Glas oder der jeweiligen Glaskeramik bestimmt worden sind. Weiter finden sich in Tabelle II unter "Temperaturbehandlung" Angaben zu dem jeweils eingesetzten Ausgangsmaterial für die Probekörper sowie Angaben zu einer etwaigen Wärmebehandlung des Ausgangsmaterials. Bei allen Ausgangsmaterialien, für die keine Wärmebehandlung angegeben ist, handelte es sich um erfindungsgemäße Gläser. Die Ausgangsmaterialien mit angegebener Wärmebehandlung waren erfindungsgemäße Glaskeramiken. Es ist jedoch zu beachten, daß im Falle des nicht-wärmebehandelten Glases Nr. 12 eine Umwandlung zu einer entsprechenden Glaskeramik eintrat, wenn dieses im in Tabelle II angegebenen Temperaturbereich zu Probekörpern gesintert wurde.
- 10 [0033] Die Tabelle II zeigt weiter, daß eine Glaskeramik in der Regel einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als ein Glas entsprechender chemischer Zusammensetzung hat.
- [0034] Die Beispiele verdeutlichen wie durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung und durch etwaige Wärmebehandlung Glaskeramiken und Gläser mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden können.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle I

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MgO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	CeO <sub>2</sub>
1	57,0	---	9,4	13,8	6,4	1,7	1,8	4,0	---	4,1	---	1,0	---	---	0,8	---
2	55,4	2,9	6,3	20,2	1,8	1,6	1,8	4,0	---	4,0	---	1,1	---	---	0,9	---
3	53,7	2,9	6,3	13,5	6,3	1,6	1,8	4,0	---	4,0	---	1,0	---	4,0	0,9	---
4	58,3	9,7	---	5,6	12,4	1,7	1,9	4,2	---	4,2	---	1,1	---	---	0,9	---
5	54,5	10,0	---	---	20,0	2,5	---	---	5,0	4,0	1,0	1,0	---	---	2,0	---
6	52,3	10,2	---	8,7	9,6	2,6	1,3	3,7	---	7,4	2,8	1,4	---	---	0,9	---
7	54,7	10,8	---	9,2	9,3	2,4	1,4	3,9	---	7,8	---	0,5	---	---	---	---
8	57,0	10,4	---	13,8	6,9	1,7	1,6	4,1	---	3,1	---	0,6	---	---	0,8	---
9	56,6	9,6	---	13,1	9,2	---	1,9	4,1	---	3,1	0,5	1,0	---	---	0,9	---
10	60,3	10,0	---	9,1	7,3	3,5	3,2	1,1	---	4,4	---	1,1	---	---	0,9	---
11	57,6	9,5	---	10,1	7,0	4,2	1,9	4,1	---	4,1	0,5	1,0	---	---	0,9	---
12	57,4	8,5	1,0	11,0	8,4	1,7	1,9	4,1	---	4,1	---	1,0	---	---	0,9	---
13	57,5	9,6	---	9,7	9,4	1,7	1,9	4,1	---	4,2	---	1,0	---	---	0,9	---
14	56,0	8,4	1,0	10,9	8,3	1,6	1,8	4,1	---	4,1	---	1,4	---	1,5	0,9	---
15	56,5	9,4	---	13,8	6,4	1,7	1,8	4,4	---	4,1	---	1,1	9,4	---	0,9	---
16	63,3	10,5	---	---	9,2	4,9	0,9	---	1,8	7,3	---	1,0	---	---	0,9	---
17	58,8	9,8	---	---	10,5	2,7	0,9	---	1,7	4,2	---	1,1	5,0	---	0,9	---
18	58,5	11,3	---	---	8,6	2,9	0,9	---	1,7	4,2	---	6,0	4,0	---	0,9	---
19	58,3	13,0	---	---	8,6	2,9	0,9	---	1,7	4,2	---	5,5	1,2	---	0,9	---
20	56,7	9,6	---	12,8	9,2	---	1,9	4,1	---	3,6	---	1,2	---	---	0,9	---
21	56,0	9,4	---	9,1	8,9	1,6	1,9	4,0	---	4,1	---	1,0	---	---	1,0	3,0

Tabelle II

Bei- spiel Nr.	Temperatur- behandlung	Sintertemperatur oder -bereich zur Herstellung von Stäben für $\alpha$ -Messung	lin.' therm. Ausdehnungs- koefizient $\alpha$ [ $10^{-6}$ K $^{-1}$ ] (100 - 400 °C)	Tg [°C]	Säurebestän- digkeit [8] (Masseever- lust nach ISO 6872)	Optisches Verhalten
1	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$ 750 °C, 2 h	710 °C/690 °C	12,1	461	---	transluzent
2	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	740 °C/720 °C	11,6	489	0,05	sehr transluzent
3	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	740 °C/720 °C	12,1	464	0,02	sehr transluzent
4	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	730 °C/710 °C	11,2	453	0,02	sehr transluzent
6	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	700 °C/720 °C	11,9	487	0,05	---
8	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	700 °C/720 °C	11,5	460	0,04	sehr transluzent
8	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$ 600 °C, 60'	700 °C/720 °C	14,0	430	0,04	transluzent
9	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	760 °C/780 °C	11,5	493	0,02	sehr transluzent
10	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	700 °C/720 °C	11,3	480	0,01	sehr transluzent

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Bei- spiel Nr.	Temperatur- behandlung	Sintertemperatur oder -bereich zur Herstellung von Stäben für α-Messung	lin., therm. Ausdehnungs- koeffizient $\alpha$ [ $10^{-6}$ K] (100 - 400 °C)	$T_g$ [°C]	Säurebestän- digkeit [%] (Masseever- lust nach ISO 6872)	Optisches Verhalten
12	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	720 °C/700 °C	13,4	443	0,03	sehr transluzent
12	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$ 750 °C, 1 h	720 °C/740 °C	16,2	431	0,02	transluzent
13	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	730 °C/710 °C	11,8	452	0,02	sehr transluzent
13	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$ 750 °C, 1 h	710 °C/690 °C	14,7	437	0,03	transluzent
14	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	740 °C/720 °C	12,1	454	0,02	sehr transluzent
14	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$ 750 °C, 1 h	740 °C/720 °C	16,3	438	0,02	transluzent opal
14	Fritte getempert 750 °C, 1 h	750 °C	11,7	449	0,02	sehr translu- zent, opal
15	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$ 750 °C, 30'	750 °C/730 °C	18,7	408	0,05	transluzent
17	Glaspulver <90 $\mu\text{m}$	780 °C/800 °C	9,0	524	0,008	transluzent

Beispiel 22

- [0035] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer erfindungsgemäßen Glaskeramik, die als tiefschmelzende Verblendkeramik oder als Korrekturmateriale von sowohl Verblend- als auch Vollkeramiken verwendet werden kann.
- [0036] Zunächst wurde ein Ausgangsglas mit der in Tabelle I für Beispiel 12 angegebenen chemischen Zusammensetzung hergestellt. Dazu wurde ein Gemenge von Oxiden, Carbonaten und Fluoriden in einem Platin/Rhodium-Tiegel bei einer Temperatur von 1550 bis 1600°C während einer Homogenisierungszeit von ungefähr 2 Stunden erschmolzen. Die Glasschmelze wurde in Wasser abgeschreckt, und die gebildete Glasfritte wurde getrocknet und auf eine Korngröße von weniger als 90 µm aufgemahlen. Anschließend wurde das erhaltene Glaspulver eine Stunde lang bei 750°C wärmebehandelt, erneut aufgemahlen und auf eine Teilchengröße von weniger als 90 µm gesiebt. Mit dem erhaltenen Glaskeramikpulver wurden Prüfkörper hergestellt und die in Tabelle II unter Nr. 12, mit Wärmebehandlung, angegebenen Eigenschaften bestimmt.
- [0037] Zur Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde aus dem Glaskeramikpulver ein stäbchenförmiger Grünkörper hergestellt, der in einem Vakuumbrennofen mit einer Aufheizrate von 60°C/min und einer Haltezeit von 1 Minute bei einer Temperatur von 720°C gebrannt wurde. Anschließend wurde ein Glanzbrand ohne Vakuum bei einer Endtemperatur von 740°C und einer Haltezeit von 1 Minute durchgeführt. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient für den erhaltenen Probekörper betrug  $16,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , gemessen im Temperaturbereich von 100 bis 400°C. Damit ist der Ausdehnungskoeffizient dieser Glaskeramik an den von Legierungen mit hohem Goldgehalt angepaßt.
- [0038] Auch bei der Herstellung von Plättchen anstelle von Stäben konnte die Glaskeramik bei einer sehr niedrigen Temperatur von nur 740°C zusammengesintert werden. Die Herstellung der Plättchen erfolgte in der Weise, daß aus dem Glaskeramikpulver ein Grünling in Plättchenform gebildet und dieser auf einem mit Quarzmehl bestreichenen Brenngutträger im Vakuumofen bei 740°C und einer Haltezeit von einer Minute gebrannt wurde. Die Aufheizrate des Vakuumofens betrug dabei 60°C/min.
- [0039] Die Bestimmung der chemischen Beständigkeit der Glaskeramik durch Behandlung von gesinterten Plättchen mit 4%iger Essigsäure in einer Soxhlet-Apparatur gemäß ISO 6872 führte zu einem sehr geringen Masseverlust der Glaskeramik von nur 0,02%.
- [0040] Durch den an Legierungen mit hohem Goldgehalt angepaßten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die sehr gute chemische Beständigkeit und die niedrige Verarbeitungstemperatur ist diese Glaskeramik besonders zum Aufsintern auf solche Legierungen sowie als Korrekturmateriale für Verblend- und Vollkeramiken geeignet.
- [0041] Zur Erzielung von linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die auf alle derzeit üblichen goldhaltigen Dentallegierungen angepaßt sind, kann die Glaskeramik vorzugsweise mit anderen gepulverten erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Gläsern einer in Tabelle I angegebenen chemischen Zusammensetzung gemischt werden.

Beispiel 23

- [0042] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer erfindungsgemäßen Glaskeramik, die als Korrekturmateriale für Vollkeramiken und insbesondere für Metallkeramiken eingesetzt werden kann.
- [0043] Zunächst wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 13 angegebenen Zusammensetzung entsprechend der in Beispiel 22 beschriebenen Verfahrensweise erschmolzen und aufgemahlen. Das erhaltene Pulver wurde als Pulver I bezeichnet.
- [0044] Weiter wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 14 angegebenen Zusammensetzung ebenfalls entsprechend der Verfahrensweise gemäß Beispiel 22 erschmolzen und gefrittet. Die getrocknete Fritte wurde dann eine Stunde lang bei 750°C wärmebehandelt und schließlich in einer Achatmühle aufgemahlen und auf eine Teilchengröße von weniger als 90 µm gesiebt. Das erhaltene Pulver wurde als Pulver II bezeichnet.
- [0045] Durch geeignetes Mischen dieser zwei Pulver mit dem Glaskeramikpulver gemäß Beispiel 22 konnte der Ausdehnungskoeffizient in gewünschter Weise eingestellt und damit die erhaltene Mischung als Korrekturmateriale zum Aufsintern auf Metallkeramikkronen mit sehr guten optischen Eigenschaften verwendet werden. Beispielsweise bestand eine geeignete Mischung aus 70 Gew.-% Pulver I, 15 Gew.-% Pulver II und 15 Gew.-% Pulver gemäß Beispiel 22, und diese Mischung hatte einen Ausdehnungskoeffizienten von  $12,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
- [0046] Zur Verwendung als Korrekturmateriale wurde diese Mischung auf die zu korrigierende Stelle einer Metallkeramikkrone aufgebracht, und die Krone wurde bei einer Temperatur von 640°C gebrannt, wobei ab 580°C unter Vakuum gearbeitet wurde, die Aufheizrate 60°C/min und die Haltezeit eine Minute betrug. Die fertige Krone hatte an der korrigierten Stelle ein sehr transluzentes und insbesondere im Schneidebereich leicht opaleszentes Aussehen und wirkte dadurch lebhaft.
- [0047] Bei einer Temperatur von 730°C und einer Haltezeit von einer Minute konnten aus dieser Mischung Plättchen auf Quarzmehl gebrannt werden. Außerdem zeigten gemäß ISO 6872 hergestellte und geprüfte Plättchen aus dieser Mischung eine sehr gute Säurebeständigkeit von lediglich 0,02% Masseverlust.

**Beispiel 24**

[0048] Dieses Beispiel beschreibt eine erfindungsgemäße Glaskeramik, die als Korrekturmateriale für Verblendkeramiken und insbesondere für Vollkeramikkronen verwendet werden kann.

[0049] Zunächst wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 15 angegebenen chemischen Zusammensetzung gemäß der in Beispiel 22 beschriebenen Verfahrensweise erschmolzen und gemahlen. Das erhaltene Glaspulver wurde dann 30 Minuten lang bei 750°C wärmebehandelt. Die Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramik sind in Tabelle II unter Nr. 15 angegeben.

[0050] Durch geeignetes Mischen eines Pulvers dieser Glaskeramik mit dem Pulver I gemäß Beispiel 23 konnte der Ausdehnungskoeffizient so eingestellt werden, daß die erhaltene Mischung als Korrekturmateriale zum Aufsintern auf vollkeramische Kronen verwendet werden konnte. Eine für diesen Zweck geeignete Mischung enthielt 80 Gew.-% des Glaskeramikpulvers und 20 Gew.-% Glaspulver I gemäß Beispiel 23 und hatte einen Ausdehnungskoeffizienten von  $16,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , gemessen im Bereich von 100 bis 400°C.

**Beispiel 25**

[0051] Dieses Beispiel beschreibt ein erfindungsgemäßes Glas, das einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , gemessen im Bereich von 100 bis 500°C, aufweist und demgemäß für Titanlegierungen als Verblendmaterial oder Korrekturmateriale verwendet werden kann. Das Glas besitzt eine Verarbeitungstemperatur, d.h. eine Sinterungstemperatur, von weniger als 880°C.

[0052] Zu seiner Herstellung wurde ein Glas mit der in Tabelle I für Beispiel 18 angegebenen chemischen Zusammensetzung gemäß der in Beispiel 22 angegebenen Verfahrensweise erschmolzen und aufgemahlen. Die Herstellung von Prüfkörpern erfolgte entsprechend Beispiel 22, wobei jedoch die Brenntemperatur zur Herstellung der stäbchenförmigen Prüfkörper für die Messung des Ausdehnungskoeffizienten beim ersten Brand 850°C betrug und der Glanzbrand bei 830°C durchgeführt wurde. Für die so hergestellten stäbchenförmigen Prüfkörper wurde ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , gemessen im Temperaturbereich von 100 bis 500°C, bestimmt.

[0053] Die Brenntemperatur von Plättchen auf Quarzmehl betrug lediglich 850°C, und gemäß ISO 6872 hergestellte und untersuchte Plättchen aus dem Glas zeigten eine sehr gute Säurebeständigkeit von lediglich 0,01% Masseverlust. Außerdem besaßen aus dem Glas gebrannte Plättchen eine sehr hohe Transluzenz.

**Patentansprüche**

1. Alkali-Zink-Silikat-Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	52,0 bis 63,5
Me(III) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5 bis 13,0
K <sub>2</sub> O	0 bis 20,5
Na <sub>2</sub> O	1,5 bis 20,0
Li <sub>2</sub> O	0 bis 5,0
ZnO 2,0 bis 8,0, insbes.	3,1 bis 8,0
Me(II)O	2,5 bis 6,5
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 6,0
SnO <sub>2</sub>	0 bis 9,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 4,0
F	0 bis 2,0
CeO <sub>2</sub>	0 bis 3,0

wobei

a) die angegebene Menge Me(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus 0 bis 13 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0 bis 9,5 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; und

b) die angegebene Menge Me(II)O aus 0 bis 3,5 Gew.-% CaO, 0 bis 4,5 Gew.-% BaO und 0 bis 5,0 Gew.-% MgO

gebildet ist.

2. Glaskeramik nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mengen von einigen Komponenten unabhängig von einander wie folgt sind:

Komponente	Gew.-%	
SiO <sub>2</sub>	52,0 bis 61,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5 bis 11,0	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 2,0	
K <sub>2</sub> O	0 bis 15,0	
Na <sub>2</sub> O	6,0 bis 15,0	
Li <sub>2</sub> O	0 bis 4,0	
ZnO	3,6 bis 7,0, insbesondere	4,0 bis 7,0
CaO	0,5 bis 3,5	
BaO	1,0 bis 4,5	
TiO <sub>2</sub>	0 bis 2,8	
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 5,0	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 2,0	

5

10

15

20

3. Glaskeramik nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im wesentlichen frei von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.

4. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Leucitkristalle aufweist.

5. Glaskeramik nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Leucitkristalle eine mittlere Größe von weniger als 5 µm haben, bezogen auf die Anzahl der Kristalle.

6. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Zusatzstoffe Farbstoffe, Fluoreszenzstoffe, weitere Gläser, Keramiken, weitere Glaskeramiken, Trübungsstoffe und/oder Stabilisatoren enthält.

7. Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 8,0 bis 18,7 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, gemessen im Bereich von 100 bis 400°C, hat.

8. Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Glas hergestellt wird, welches die Komponenten gemäß Anspruch 1 enthält, und das hergestellte Glas anschließend einer Wärmebehandlung bei 600 bis 900°C über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 5 Stunden unterworfen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das hergestellte Glas vor der Wärmebehandlung zu einem Pulver mit einer Korngröße von weniger als 90 µm gemahlen und gesiebt wird.

10. Alkali-Zink-Silikat-Glas, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Komponenten gemäß Anspruch 1 enthält.

11. Verwendung der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder des Glases gemäß Anspruch 10 als Dentalmaterial oder Bestandteil von Dentalmaterial.

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die Glaskeramik oder das Glas als Korrekturmateriale für metallkeramische oder vollkeramische Dentalsuprastrukturen eingesetzt wird.

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Dentalsuprastruktur die Form einer Krone, einer Brücke oder einer Teilkrone hat.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei die Glaskeramik als Korrekturmateriale für Inlays eingesetzt wird.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei die Glaskeramik als Verblendmaterial für vollkeramische, metallische oder in Form von Legierungen vorliegende Dentalsuprastrukturen eingesetzt wird.

55

**EP 1 329 430 A2**

16. Geformtes Dentalprodukt, welches einen Gehalt an der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder an dem Glas gemäß Anspruch 10 aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 1 329 430 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
10.03.2004 Patentblatt 2004/11

(51) Int Cl. 7: C03C 10/00, C03C 3/085,  
A61K 6/06

(43) Veröffentlichungstag A2:  
23.07.2003 Patentblatt 2003/30

(21) Anmeldenummer: 03008836.3

(22) Anmeldetag: 31.07.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE FR GB IT LI SE

- Wegner, Susanne  
9470 Buchs (CH)
- Rheinberger, Volker  
FL-9490 Vaduz (LI)
- Höland, Wolfram  
FL-9494 Schaan (LI)

(30) Priorität: 01.08.1994 DE 4428839

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
95250187.2 / 0 695 726

(71) Anmelder: Ivoclar Vivadent AG  
9494 Schaan (LI)

(72) Erfinder:

- Frank, Martin  
FL-9494 Schaan (LI)

### (54) Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramiken und -Gläser

(57) Es werden Alkali-Zink-Silicat-Glaskeramiken und -Gläser beschrieben, die einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von 8,0 bis  $18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , eine ausgezeichnete chemische Be-

ständigkeit und weitere vorteilhafte optische Eigenschaften besitzen und insbesondere als Dentalwerkstoff eingesetzt werden können.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 03 00 8836

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1981-20178D XP002265318 & JP 56 007708 A ( HOYA GLASS WORKS), 27. Januar 1981 (1981-01-27) * Zusammenfassung *	10-16	C03C10/00 C03C3/085 A61K6/06						
X	DE 20 34 393 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28. Januar 1971 (1971-01-28) * Aufstellung 1, Glasprobe Nr. 4 * * Anspruch 1 *	10							
A	GB 1 022 681 A (THE ENGLISH ELECTRIC COMPANY LIMITED) 16. März 1966 (1966-03-16) * Seite 3 *	1-9							
A	US 3 907 577 A (KIEFER) 23. September 1975 (1975-09-23) * Anspruch 1; Tabellen *	1-9							
P, A	EP 0 622 342 A (IVOCLAR AG) 2. November 1994 (1994-11-02) * Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 25; Beispiel 3; Tabelle I *	10-16	C03C A61K						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenan:</td> <td>Abschlußdatum der Recherche</td> <td>Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>16. Dezember 2003</td> <td>Van Bommel, L</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenan:	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	16. Dezember 2003	Van Bommel, L
Recherchenan:	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	16. Dezember 2003	Van Bommel, L							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 8836

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

16-12-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 56007708	A	27-01-1981	JP	1230160 C	19-09-1984
			JP	59001683 B	13-01-1984
DE 2034393	A	28-01-1971	BE	753189 A1	16-12-1970
			DE	2034393 A1	28-01-1971
			FR	2051664 A5	09-04-1971
			GB	1322228 A	04-07-1973
			US	3772135 A	13-11-1973
GB 1022681	A	16-03-1966	KEINE		
US 3907577	A	23-09-1975	DE	2263234 A1	01-08-1974
			BE	809071 A1	16-04-1974
			FR	2211412 A1	19-07-1974
			GB	1439250 A	16-06-1976
			IT	999882 B	10-03-1976
			JP	49099521 A	20-09-1974
			JP	54005405 B	16-03-1979
EP 622342	A	02-11-1994	DE	4314817 A1	03-11-1994
			AT	169605 T	15-08-1998
			AU	677987 B2	15-05-1997
			AU	6078694 A	03-11-1994
			CA	2122550 A1	31-10-1994
			DE	59406635 D1	17-09-1998
			EP	0622342 A1	02-11-1994
			US	5432130 A	11-07-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)